

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-142905

(43)Date of publication of application : 03.06.1997

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C08F290/06  
// C04B103:30

(21)Application number : 07-309023

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 28.11.1995

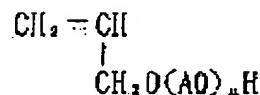
(72)Inventor : YAMATO FUJIO  
KITAGAWA KAZUE  
HONMA YUICHI

## (54) CONCRETE ADMIXTURE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a concrete admixture excellent in dispersibility, the fluidity holding property of concrete or the like by incorporating a water soluble copolymer of a specific monomer and a copolymerizable monomer or its water soluble salt as essential components.

SOLUTION: The water soluble copolymer or its water soluble salt is produced by copolymerizing a monomer expressed by the formula (AO is a 2-3C oxyalkylene and (n) is 50-300 in average) and a monomer copolymerizable with the monomer. And the concrete admixture is obtained by incorporating the water soluble copolymer (salt) as an essential component and as necessary, blending additives such as a high performance water reducing agent, a fluidizing agent and a foaming agent. Further, the monomer expressed by the formula is a polyalkylene glycol monoallyl ether and is obtained by addition-reacting ethylene oxide or propylene oxide to an allyl alcohol. And as the copolymerizable monomer, maleic acid, citraconic acid or a monomer obtained by introducing a 2-3C oxyalkylene group to these acids is suitably used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平9-142905

(43) 公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C04B 24/26			C04B 24/26	B
				H
C08F290/06 // C04B103:30	MRS		C08F290/06	MRS

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全6頁)

(21) 出願番号	特願平7-309023	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月28日	(72) 発明者	倭 富士桜 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	北川 和重 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72) 発明者	本間 祐一 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74) 代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

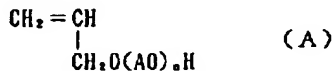
(54) 【発明の名称】 コンクリート混和剤

(57) 【要約】

【課題】 セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物の流動性および流動性の保持性に優れた効果を発現するコンクリート混和剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記の一般式 (A) で表される単量体 (a) と共重合可能な単量体 (b) との水溶性共重合体またはその水溶性塩を主成分として含有するコンクリート混和剤。

【化5】

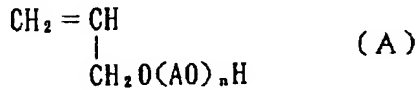


(式中、AO: 炭素数2~3のオキシアルキレン基  
n: 平均で50~300の数  
を表す)

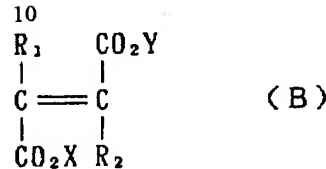
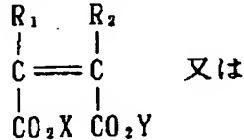
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の一般式 (A) で表される単量体 (a) と共重合可能な単量体 (b) との水溶性共重合体またはその水溶性塩を主成分として含有するコンクリート混和剤。

## 【化 1】



(式中、AO：炭素数 2～3 のオキシアルキレン基



(式中、R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>：水素又はメチル基

X, Y：(MO)<sub>n</sub>R<sub>3</sub>、但し、X, Y のどちらか一方は水素である

MO：炭素数 2～3 のオキシアルキレン基

n：0～300 の数

R<sub>3</sub>：水素又は炭素数 1～5 のアルキルもしくはアルケニル基を表す)

【請求項 4】 共重合体を構成する単量体 (a) 成分と単量体 (b) 成分との共重合組成比が、単量体 (a) / 単量体 (b) = 1 / 99～90 / 10であることを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のコンクリート混和剤。

【請求項 5】 共重合体の分子量が 1,000～500,000 であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のコンクリート混和剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコンクリート混和剤に関する。更に詳しくは、セメントペースト、モルタル及びコンクリート等の水硬性組成物の流動性および流動性の保持性に優れた効果を発現するコンクリート混和剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】コンクリート混和剤の中で、流動効果の大きい代表的なものに、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物（以下ナフタレン系と称す）、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物（以下メラミン系と称す）、ポリカルボン酸塩（以下ポリカルボン酸系と称す）等の高性能減水剤と呼ばれているものがある。

【0003】これらの混和剤はそれぞれ優れた特徴もある反面、問題点を有している。例えばナフタレン系やメラミン系は硬化特性に優れたものの流動保持性（スランプロスと称す）に問題点を有し、ポリカルボン酸系は硬

n：平均で 50～300 の数を表す)

【請求項 2】 一般式 (A) 中の n が平均で 110～300 の数であることを特徴とする請求項 1 記載のコンクリート混和剤。

【請求項 3】 共重合可能な単量体が下記の一般式 (B) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のコンクリート混和剤。

## 【化 2】

化遅延が大きいという問題点を抱えている。

【0004】近年、優れた流動性を発現するポリカルボン酸系の開発により、低添加量で分散性を得ることが可能となり、硬化遅延が改善されつつある。例えば、不飽和結合を有するポリアルキレングリコールモノエステル系単量体とアクリル酸系及び／又は不飽和ジカルボン酸系単量体との共重合物類（特公昭 59-18338 号、特公平 2-78978 号、特公平 2-7898 号、特公平 2-7901 号、特公平 2-11542 号、特開平 3-75252 号、特開昭 59-162163 号公報）等の水溶性ビニル共重合体が挙げられる。

【0005】しかしながらこれらアルキレン鎖を持つポリカルボン酸系に於いてもスランプロスについては解決されておらず、コンクリートの製造から輸送・打設間の品質管理に苦慮しているのが現状である。

## 【0006】

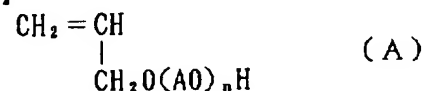
【課題を解決するための手段】従来、オキシアルキレン基を有する水溶性ビニル共重合体の優れた分散機構はオキシアルキレン鎖のグラフト構造が立体障壁となり粒子の付着を抑制する分散機構と推察されている。

【0007】本発明者らは更にオキシアルキレン基の鎖長やセメントへの吸着点となる官能基が性能に及ぼす関係について種々検討した結果、分散性、スランプ保持性及び硬化遅延に優れた性能を示す構造を持つ改良された水溶性ビニル共重合体を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記の一般式 (A) で表される単量体 (a) と共重合可能な単量体 (b) との水溶性共重合体またはその水溶性塩を主成分として含有するコンクリート混和剤である。

## 【0009】

## 【化 3】



## 【0010】

(式中、AO：炭素数 2～3 のオキシアルキレン基

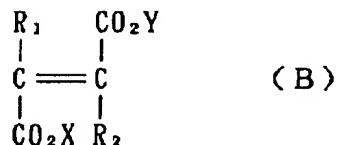
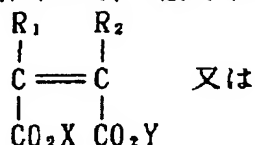
n : 平均で50~300 の数  
を表す)。

【0011】本発明のコンクリート混和剤は、一般式 (A) 中のオキシアルキレン基の付加モル数が平均で50~300 モルであることを特徴とし、長鎖のアルキレンオキシド鎖が、立体障壁となり分散性を高め、時間的な流動保持に優れるものである。さらに平均で 110~300 モルの範囲が流動性と流動保持に極めて優れる。n が50モル未満、もしくは 300モルを超えると分散性が低下傾向となり好ましくない。

【0012】尚、特開昭57-118058 号公報において、一般式 (A) 中のオキシアルキレン基の付加モル数 n が 1~100 モルの場合の化合物が開示されているが、具体的な記載がみられるものは n が30以下の化合物のみであり、この領域においては、本発明者等が目標とする流動性、流動保持性が得られるものではなく、オキシアルキレン基の鎖長についての効果は何ら記載されていない。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明において、一般式 (A) で



【0016】(式中、 $R_1, R_2$  : 水素又はメチル基  
 $X, Y$  :  $(MO)_m R_3$ , 但し、 $X, Y$  のどちらか一方は水素である

MO : 炭素数 2~3 のオキシアルキレン基

m : 0~300 の数

$R_3$  : 水素又は炭素数 1~5 のアルキルもしくはアルケニル基  
を表す)。

【0017】さらに共重合可能な単量体として、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸とアルコールから得られるジエステル、炭素数 1~20 の 1 級アルコールと (メタ) アクリル酸とから得られる (メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリルアミド、酢酸ビニル、酢酸プロペニル、スチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、塩化ビニル等が挙げられ、これらの 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0018】水溶性塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等が使用される。

【0019】また本発明における共重合体は、共重合体を構成する単量体 (a) 成分と単量体 (b) 成分との共重合組成比が、単量体 (a) / 単量体 (b) = 1/99~90/10 の範囲が流動性と流動保持性に優れ、10/90~60/40 の範囲がより優れる。

【0020】さらに、本発明における共重合体は分子量で 1,000~500,000 (ゲルパーミエーションクロマトグラ

表される単量体 (a) は、ポリアルキレングリコールモノアリルエーテルであり、アリルアルコールへの炭素数 2~3 のアルキレンオキシド、即ちエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物であり、エチレンオキシド、プロピレンオキシドの両付加物についてはランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれでも用いることができる。

【0014】また、本発明において、単量体 (a) と共重合可能な単量体 (b) として、下記の一般式 (B) で表される化合物が挙げられる。例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸およびこれらの水溶性塩、さらにこれらに炭素数 2~3 のオキシアルキレン基を導入した単量体が挙げられる。これらのうち、マレイン酸、シトラコン酸、さらにこれらに炭素数 2~3 のオキシアルキレン基を導入した単量体及びこれらの水溶性塩が共重合性と分散性能に優れ、好ましい。

【0015】

【化 4】

フィー法 (水系) / ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算) の範囲が流動性に優れ、5,000~50,000 の範囲がより好ましい。

【0021】本発明における共重合体の製造法は公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭57-118058 号、特開昭59-162163 号、特公平2-11542 号、特公平2-7901号、特公平2-7897号公報等の溶媒重合法が挙げられる。

【0022】溶媒重合による用いる溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、脂肪族炭化水素、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。取扱と反応設備から考慮すると水および 1~4 級アルコールが好ましい。

【0023】水系の重合開始剤としては、アンモニウム又はアルカリ金属の過硫酸塩あるいは過酸化水素等の水溶性の開始剤が使用される。水系以外の溶剤を用いる溶媒重合にはベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が重合開始剤として使用される。

【0024】また重合開始剤と併用して、促進剤として亜硫酸水素ナトリウムやメルカプトエタノールやアミン化合物を使用することも可能であり、これら重合開始剤あるいは促進剤を適宜選択して用いることができる。

【0025】本発明のコンクリート混和剤のコンクリートへの添加量はセメントに対して固形分で 0.02~1.0 重

量%が好ましく、0.05~0.5 重量%がより好ましい。

【0026】なお、本発明のコンクリート混和剤は公知の添加剤(材)と併用することができる。例えば、AE剤、AE減水剤、流動化剤、高性能減水剤、遅延剤、早強剤、促進剤、起泡剤、発泡剤、消泡剤、増粘剤、防水剤、防泡剤や珪砂、高炉スラグ、フライアッシュ、シリカフューム等が挙げられる。

【0027】さらに本発明のコンクリート混和剤は水硬性のセメント類を組成とするセメントペーストやモルタル、コンクリート等に添加するものであり、その内容に 10

- A-1 : アリルアルコールEO付加物 (EO平均付加モル数=60)
- A-2 : アリルアルコールEO付加物 (EO平均付加モル数=120)
- A-3 : アリルアルコールEO付加物 (EO平均付加モル数=150)
- A-4 : アリルアルコールEO付加物 (EO平均付加モル数=220)
- A-5 : アリルアルコールEO付加物 (EO平均付加モル数=270)
- A-6 : アリルアルコールEO・POブロック付加物  
(EO平均付加モル数=120、PO平均付加モル数=20)
- A-7 : アリルアルコールEO・POランダム付加物  
(EO平均付加モル数=120、PO平均付加モル数=20)
- A-8 (比較) : アリルアルコールEO付加物 (EO平均付加モル数=30)
- A-9 (比較) : アリルアルコールEO付加物 (EO平均付加モル数=350)

以下に共重合体の製造例を示す。

#### 【0031】製造例1 (混和剤の記号C-1)

攪拌機付き反応容器に水10モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-1を0.1モル、マレイン酸を0.4モル(モル比=20/80)、水を10モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム1.5モルを加えて中和、分子量12,000の共重合物を得た。

#### 【0032】製造例2 (混和剤の記号C-2)

攪拌機付き反応容器に水15モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-2を0.1モル、マレイン酸モノナトリウムを0.4モル(モル比=20/80)、水を15モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了して、分子量24,000の共重合物を得た。

#### 【0033】製造例3 (混和剤の記号C-3)

攪拌機付き反応容器に水15モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-3を0.05モル、マレイン酸EO付加物(EO=3モル)0.45モル(モル比=10/90)、水を15モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モ 50

ついて限定されるものではない。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0029】本発明の重合に使用した単量体(a)の内容と記号を以下に示す。但し、EOはエチレンオキシド、POはプロピレンオキシドを表し、数字は平均付加モル数を示す。

#### 【0030】

ルを加えて中和、分子量32,000の共重合物を得た。

#### 【0034】製造例4 (混和剤の記号C-4)

攪拌機付き反応容器に水20モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-4を0.03モル、マレイン酸モノメチルエステル0.47モル(モル比=6/94)、水を20モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モルを加えて中和、分子量47,000の共重合物を得た。

#### 【0035】製造例5 (混和剤の記号C-5)

攪拌機付き反応容器に水20モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-5を0.03モル、マレイン酸モノメチルエステルを0.47モル(モル比=6/94)水を20モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム0.6モルを加えて中和、分子量47,000の共重合物を得た。

#### 【0036】製造例6 (混和剤の記号C-6)

攪拌機付き反応容器に水15モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-6を0.15モル、マレイン酸を0.35モル(モル比=30/70)、水を15モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度(95℃)で熟成する。熟成終了

後、48%水酸化ナトリウム 1.5モルを加えて中和、分子量35,000の共重合物を得た。

【0037】製造例7（混和剤の記号C-7）

攪拌機付き反応容器に水15モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-7を0.10モル、マレイン酸を0.40モル（モル比=20/80）、水を15モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 1.5モルを加えて中和、分子量33,000の共重合物を得た。

【0038】製造例8（混和剤の記号C-8）

攪拌機付き反応容器に水5モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-8を0.50モル、マレイン酸を2.00モル（モル比=20/80）、水を5モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 1.5モルを加えて中和、分子量26,000の共重合物を得た。

【0039】製造例9（混和剤の記号C-9）

コンクリート配合と使用材料

W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
		C	W	S	G
37.0	34.0	418	155	620	1220
使用材料					
W : 水道水					
C : 中央普通ポルトランドセメント 比重=3.16					
S : 紀の川産川砂 比重=2.60					
G : 宝塚産碎石 比重=2.63					
s/a : 砂/砂+砂利（容積率）					

【0044】コンクリートの製造は、表1に示すコンクリート配合により、材料と混和剤を傾胴ミキサーで 25rpm×3分間混練りして調整した。流動性（スランプ値）を測定後、さらに4rpmで60分間回転させ、90分までのスランプ値（cm）の測定およびコンクリートの凝結時間を測定した。尚、スランプ値の測定法はJIS A 1101によっ

攪拌機付き反応容器に水20モルを仕込み、攪拌しながら窒素置換し、窒素雰囲気中で95℃迄昇温した。A-9を0.02モル、マレイン酸を0.18モル（モル比=10/90）、水を20モル混合溶解したものと20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.1モルを同時に反応系に2時間かけて滴下する。次に20%過硫酸アンモニウム水溶液 0.1モルを30分かけて滴下し、1時間同温度（95℃）で熟成する。熟成終了後、48%水酸化ナトリウム 1.5モルを加えて中和、分子量45,000の共重合物を得た。

【0040】共重合体の比較重合物の他に、実施例に使用した比較混和剤の内容と記号を以下に示す。

混和剤の記号NS：ナフタレン系混和剤（マイテイ150；花王（株）製）

混和剤の記号MS：メラミン系混和剤（マイテイ150-V2；花王（株）製）。

【0041】以上の製造例で得られた本発明の共重合体と比較重合体及び比較混和剤についてのコンクリートの評価方法を以下に示す。

【0042】〈コンクリート混和剤としての評価〉コンクリートの配合条件を表1に示す。

【0043】

【表1】

て測定し、凝結時間の測定法はASTM C403 によって測定した。また、初期スランプ値は20±1 cmになるように本発明及び比較混和剤の添加量で調整した。測定結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

区 分	混和剤 記号	添加量* (%)	ス ラ ン プ 値 (cm)		
			直後	60分後	90分後
本 発 明 品	C-1	0.35	20.5	16.5	14.0
	C-2	0.25	20.5	19.0	18.5
	C-3	0.26	20.5	19.5	19.0
	C-4	0.28	20.0	19.0	18.0
	C-5	0.31	20.0	19.5	18.5
	C-6	0.32	20.0	18.0	17.5
	C-7	0.34	20.5	17.5	17.0
比 較 品	C-8	0.43	20.5	16.0	12.0
	C-9	0.50	20.0	13.0	11.0
	NS	0.65	20.5	10.0	6.5
	MS	0.75	20.5	10.5	7.5

\* セメントに対する固形分%を示す

【0046】〈評価結果〉表2で明らかなように、本発明のコンクリート混和剤は比較品に較べて流動性に優れ、スランプの低下が少ない。

【0047】

【発明の効果】本発明のコンクリート混和剤をセメント

組成物に添加すれば、長時間にわたりスランプの変化少ないことから、コンクリートの品質管理が容易となる。

20 さらに凝結の遅れが少ないことから、施工時間のトラブルが改善され、工期短縮の可能性もある。